

85. M. Lange: Neue Synthese von Pyrazinderivaten durch Einwirkung von aromatischen *o*-Oxynitrosoverbindungen auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen¹⁾.

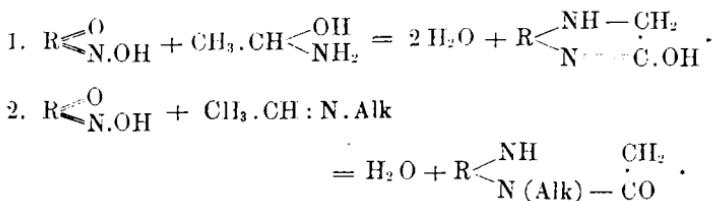
(Eingeg. am 1. Februar 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Bekanntlich reagieren die aromatischen Nitrosokörper mit Substanzen, die eine Methylgruppe mit ersetzbaren Wasserstoffatomen enthalten in der Weise, daß sich Verbindungen bilden, die den Atomkomplex N:CH_2 enthalten. Zu der Reihe derartiger Substanzen gehört auch der Acetaldehyd, bzw. dessen Kondensationsprodukte mit Ammoniak oder den primären aliphatischen Aminen.

Besonderes Interesse konnten die Einwirkungsprodukte derjenigen Nitrosoverbindungen bieten, die eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zur Nitrosogruppe enthalten, da in diesem Falle Ringschluß möglich war.

Es hat sich nun gezeigt, daß Acetaldehyd-ammoniak, sowie die Kondensationsprodukte des Acetaldehyds mit primären aliphatischen Aminen in der Tat mit den *o*-Oxy-nitrosoverbindungen in dem Sinne reagieren, und daß dabei mehr oder weniger leicht, je nach der Natur der letzteren, hydrierte Oxy- bzw. aliphalierte Ketodihydropyrazinderivate entstehen.

Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:



Es ist nicht erforderlich, die bezüglichen Kondensationsprodukte gesondert darzustellen, sondern man kann den Aldehyd und das Amin sukzessive hinzufügen.

Die entstehenden Produkte zeigen das von der Theorie vorgeschriebene Verhalten. Aus Acetaldehyd-ammoniak erhält man die alkalilöslichen Oxyverbindungen, die indessen auch mit Mineralsäuren labile Salze zu bilden vermögen, während die aus Acetaldehyd und monoalkylierten Aminen entstehenden alkylierten Ketone ausschließlich basischen Charakter haben.

¹⁾ D. R.-P. 196 563. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1589.

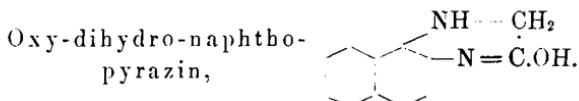
Einige homologe Pyrazinderivate sind bereits früher auf andere Weise dargestellt und als Oxy-dihydrochinoxaline beschrieben worden.

Plöchl¹⁾ berichtete über das Oxydihydrochinoxalin, erhalten durch Reduktion des *o*-Nitrophenylglycins in saurer Lösung. Hinsberg²⁾ stellte das Oxydihydrotoluchinoxalin durch Erhitzen von 3,4-Tolylendiamin mit Monochloressigsäure dar, während Plöchl³⁾ dasselbe Produkt durch Reduktion des *m*-Nitrotolylglycins erhielt. In neuerer Zeit ist noch eine Abhandlung von S. Motylewski⁴⁾ über das Oxydihydrochinoxalin mit näheren Angaben über diese Substanz erschienen.

Ein Naphthalinderivat wurde von R. Meyer und Müller⁵⁾ als *peri*-Oxy-dihydronaphthopyrazin beschrieben. Sie erhielten es durch Reduktion des sogenannten Dioxynaphthochinoxalinesters. Neuere Untersuchungen haben indessen gezeigt, daß das betreffende Produkt nicht als Pyrazinderivat angesprochen werden kann.

Dennoch sind bisher Oxydihydropyrazinderivate nur in der Benzolreihe dargestellt worden, während am Stickstoff alphylierte Ketodihydropyrazine bisher überhaupt noch nicht erhalten worden sind.

In Nachstehendem sollen nun zunächst das Oxy-dihydro-naphthopyrazin, sowie das Methyl-keto-dihydro-naphthopyrazin nebst deren Darstellungsweise beschrieben werden.



Zur Darstellung dieser Verbindung suspendiert man $\frac{1}{10}$ Gramm-molekül α -Nitroso- β -naphthol in Wasser, fügt 35 g trockner Soda hinzu und röhrt, bis sie gelöst ist; alsdann versetzt man mit 10 ccm käuflichem Acetaldehyd und darauf mit 10 g Ammoniumchlorid. Sehr bald erfolgt Abscheidung der neuen Verbindung in farblosen Krystallen. Man röhrt noch einige Stunden und erwärmt langsam auf 100°.

Nach dem Erkalten filtriert man ab, löst in verdünnter Natronlauge und fällt das Natriumsalz mit konzentrierter Natronlauge.

Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, filtriert und nochmals mit konzentrierter Natronlauge gefällt.

So erhält man das Natriumsalz der Verbindung in durchsichtigen Prismen.

¹⁾ Diese Berichte 19, 8 [1886]. ²⁾ Ann. d. Chem. 237, 361 [1887].

³⁾ Diese Berichte 19, 10 [1886]. ⁴⁾ Diese Berichte 41, 800 [1908].

⁵⁾ Diese Berichte 30, 777 [1897].

Die Lösung des Natriumsalzes in Wasser scheidet auf Zusatz von verdünnter Essigsäure die Substanz in der Kälte in Nadelform, in der Wärme in Prismen ab.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser oder Alkohol um.

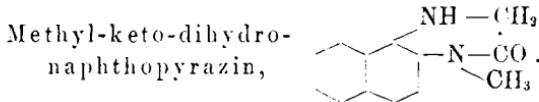
Die Substanz kann in zwei verschiedenen Formen krystallisiert erhalten werden. Versetzt man nämlich eine verdünnte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes in der Kälte mit verdünnter Essigsäure, so gesteht die Lösung zu einer Gelatine, aus welcher sich in der Kälte feine Nadeln abscheiden. In der Wärme fällt ein schweres, sandiges Pulver nieder, welches aus gut ausgebildeten, mikroskopischen Prismen vom Schmp. 240° (unkorr.) besteht. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0.2134 g Sbst.: 0.5678 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 13.4 ccm N (14.5°, 746.5 mm).

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.72, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 72.59, » 5.55, » 13.92.

Die mineralsauren Salze sind zumeist schwer löslich. Durch viel Wasser werden sie gespalten. Eisenchlorid färbt die Lösungen gelb-orange. Diazoverbindungen bilden keine Farbstoffe. Jod-Jodkaliump-Lösung fällt aus schwefelsaurer Lösung ein Polyjodid.



Zur Darstellung dieser Verbindung suspendiert man wiederum 1_{10} Grammmolekül α -Nitroso- β -naphthol in Wasser, versetzt mit 35 g trockner Soda und röhrt, bis sie gelöst ist; alsdann werden 10 ccm käuflichen Acetaldehyds und 9 g Methylamin-chlorhydrat unter Röhren zugegeben.

Die Abscheidung des Kondensationsproduktes beginnt nach einigen Minuten, indem sich die Masse verdickt und entfärbt. Nach einigen Stunden erwärmt man langsam auf 100°, lässt erkalten und filtriert ab. Die Krystalle werden auf dem Filter mit verdünnter Natronlauge gewaschen und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisiert. Aus letzterem erhält man das Produkt in langen, farblosen Nadeln.

0.2154 g lufttrockner Sbst. verloren bei 100° 0.0309 g Wasser = 14.25 %. Die Krystalle enthalten demnach 2 Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt der trocknen Substanz liegt bei 155.5°.

0.1845 g Sbst.: 0.4960 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₃H₁₂N₂O. Ber. C 73.58, H 5.66.

Gef. » 73.33, » 5.42.

Das Methyl-keto-dihydro-naphthopyrazin löst sich ziemlich leicht in überschüssigen Mineralsäuren. Durch viel Wasser werden die Salze zerlegt. Das Nitrat ist schwer löslich. Diazoverbindungen zeigen keine Einwirkung. Jod-Jodkalium-Lösung fällt ein Polyjodid aus sauren Lösungen.

Das Produkt bietet als ein wertvolles Medikament technisches Interesse.

Frankfurt a. M., 30. Januar 1909.

86. G. Schultz und Oskar Löw: Über das Verhalten von *o*-Nitro-*p*-kresol zu Schwefelsäure.

(Eingegangen am 6. Februar 1909.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns bei der Behandlung von *o*-Nitro-*p*-kresol mit rauchender Schwefelsäure eine von Stickstoff und Schwefel freie Ketonsäure erhalten, welcher die Formel $C_7H_8O_4$ zugeschrieben wurde.

Im Laufe unserer Untersuchungen zeigte sich nun, daß der oftmals aus Alkohol umkristallisierten Substanz die Formel $C_5H_6O_3$ zu kommt.

0.2293 g Sbst.: 0.4450 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$C_5H_6O_3$. Ber. C 52.62, H 5.26.

Gef. » 52.93, » 5.39.

Die erhaltene Säure ist höchstwahrscheinlich mit der Acetyl-acrylsäure²⁾, $CH_3.CO.CH:CH.COOH$, identisch, da beide Substanzen den gleichen Schmp. (125°) und ihre Äthylester den gleichen Sdp. (206°) aufweisen; ferner besitzen sie gleiche Löslichkeit. Die aus *o*-Nitro-*p*-kresol erhaltene Säure erwies sich durch ihr Verhalten gegen Brom, Kaliumpermanganat und Soda als ungesättigte Säure.

Ein direkter Vergleich mit der aus Monobromlävulinsäure³⁾, allerdings in noch nicht absolut reinem Zustande, erhaltenen Acetyl-acrylsäure ergab Übereinstimmung der Krystalle in Bezug auf Habitus, Kantenwinkel und optische Auslöschung.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4324 [1907].

²⁾ Diese Berichte **20**, 426 [1887]; **25**, 2206 [1892]; **26**, 555 [1893]; Ann. d. Chem. **264**, 246.

³⁾ Ann. d. Chem. **264**, 246.